

Rec'd PCT/PTO 25 AUG 2003

10/532506

PCT/JP 03/13485

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

22.10.03

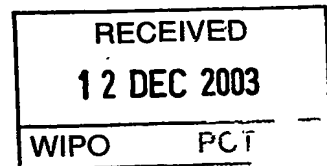
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年10月 9日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-351263
[ST. 10/C]: [JP2003-351263]

出 願 人
Applicant(s): 花王株式会社

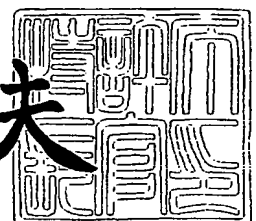


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 P03-122
【提出日】 平成15年10月 9日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C08L 91/00
C08L 7/00

【発明者】
【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内
【氏名】 一色 信之

【発明者】
【住所又は居所】 栃木県芳賀郡市貝町赤羽 2 6 0 6 花王株式会社研究所内
【氏名】 小田嶋 信吾

【発明者】
【住所又は居所】 栃木県芳賀郡市貝町赤羽 2 6 0 6 花王株式会社研究所内
【氏名】 大賀 英俊

【発明者】
【住所又は居所】 栃木県芳賀郡市貝町赤羽 2 6 0 6 花王株式会社研究所内
【氏名】 大塚 仁史

【発明者】
【住所又は居所】 栃木県芳賀郡市貝町赤羽 2 6 0 6 花王株式会社研究所内
【氏名】 後藤 実

【特許出願人】
【識別番号】 000000918
【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】
【識別番号】 100076532
【弁理士】
【氏名又は名称】 羽鳥 修

【選任した代理人】
【識別番号】 100101292
【弁理士】
【氏名又は名称】 松嶋 善之

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 013398
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【物件名】 図面 1
【包括委任状番号】 9902363

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

ワックスを主体とし、40℃、90%RHにおける透湿度が $3\text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24\text{ h}$ 以下で、125℃、1.2kgf荷重下でのメルトフローレートが $0.1 \sim 1000\text{ g} / 10\text{ min}$ である生分解性ワックス組成物。

【請求項 2】

前記ワックスの含有量が65～95重量%である請求項1記載の生分解性ワックス組成物。

【請求項 3】

更に生分解性高分子物質としてポリイソブレン又は天然ゴムを5～35重量%含有する請求項1又は2記載の生分解性ワックス組成物。

【請求項 4】

生分解性高分子物質の数平均分子量が200,000以上である請求項1乃至3の何れかに記載の生分解性ワックス組成物。

【請求項 5】

生分解性高分子物質が架橋剤によって架橋されている請求項1乃至4の何れかに記載の生分解性ワックス組成物。

【請求項 6】

請求項1乃至5の何れかに記載の生分解性ワックス組成物からなる防湿層の少なくとも一面に生分解性樹脂層が積層されてなる生分解性フィルム。

【請求項 7】

紙材料の表面に、請求項1乃至5の何れかに記載の生分解性ワックス組成物が積層され、その上に生分解性樹脂層が積層されてなる生分解性積層体。

【請求項 8】

生分解性の容器本体の表面の全部または一部が、請求項6記載の生分解性フィルムで被覆されてなり、該生分解性フィルムは前記生分解性樹脂層が容器本体と反対側を向くように被覆されている生分解性容器。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 生分解性ワックス組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、防湿性に優れ、多層フィルムやコート層の形成が容易な生分解性ワックス組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ワックスは、防湿剤やホットメルト接着剤の一成分として広く使用されている。近年の環境意識の高まりから、ワックスを用いた素材に生分解性が要求されるようになりつつある。ワックスの中には生分解性を有するものが種々ある。ワックスはその熔融粘度が極端に低いため、これを単独で使用する場合、通常は樹脂等が混合されている。

【0003】

例えば熱可塑性樹脂と粘着付与剤とを主成分とする生分解性のホットメルト接着剤組成物が知られている（特許文献1参照）。この組成物においては、熱可塑性樹脂及び粘着付与剤の少なくとも一方がポリ乳酸又は乳酸共重合体からなり、50重量%以下のワックスを含む。また、生ロジン、天然ゴム及びワックスからなる生分解性のホットメルト接着剤組成物も知られている（特許文献2参照）。これらの組成物は、十分な防湿性を有するものではないので、該組成物を熔融成形して得られたフィルムを、例えば防湿性が必要とされる包装材や容器のライナーとして用いることはできない。またこれらの組成物は、ホットメルト粘着剤として用いられるという性質上ワックス単体に比べるとその熔融粘度が高くなっているが、押出機を用いたTダイフィルムやインフレーションフィルムの製造などの熔融成形を行うほどの高い熔融粘度は有さない。

【0004】

熔融成形可能な生分解性の組成物として、コーングルテンミール及び天然ゴムを主成分とするものが知られている（特許文献3参照）。この組成物は生分解性である上に耐水性や湿潤強度が高いとされている。しかし、特許文献1及び2に開示されたホットメルト接着剤組成物と同様に、十分な防湿性を有するものではない。

【0005】

天然ゴムとカルナバロウやキャンデリラワックスとを溶媒を用いて混合してなる塗液も知られている（特許文献4参照）。この塗液は、防湿性を有するコートを紙製の容器に形成するために用いられる。しかし、ここで開示された塗液は多量の溶媒を含有して粘度も低いため、押出機を用いた成形を行うことは不可能である。

【0006】

このように、熔融成形が可能で且つ防湿性が十分に高い生分解性の組成物や、接着性が高く且つ且つ防湿性が十分に高い生分解性の組成物は未だ得られていない。

【0007】

【特許文献1】 特開平5-339557号公報

【特許文献2】 特開平7-278510号公報

【特許文献3】 特開2001-288295号公報

【特許文献4】 特開2002-266284号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従って本発明は、前述した従来の生分解性ワックス組成物が有する種々の不都合を解消し得る生分解性ワックス組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、ワックスを主体とし、40℃、90%RHにおける透湿度が $3\text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{ h r}$ 以下で、125℃、1.2kgf荷重下でのメルトフローレートが0.1～

1000 g/10 minである生分解性ワックス組成物を提供することにより前記目的を達成したものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明のワックス組成物は、防湿性に優れ、熔融成形が容易である。また本発明のワックス組成物は、防湿性に優れ、接着性が良好である。これらのワックス組成物を用いることにより、防湿性に優れた生分解性フィルム、生分解積層体及び生分解性容器を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。本発明の生分解性ワックス組成物はワックスを主成分としている。主成分としてワックスを用いることで十分な防湿性が発現される。また生分解性を確保することができる。その結果、本発明のワックス組成物は生分解性であって且つその透湿度が、40℃、90%RHの環境下において $3\text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24\text{ h r}$ 以下、好ましくは $2\text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24\text{ h r}$ 以下、より好ましくは $1\text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24\text{ h r}$ 以下となる。ワックス組成物の透湿度の下限值に制限はなく低ければ低いほど好ましい。

【0012】

ワックス組成物の透湿度は、該ワックス組成物から所定厚みのフィルムを成形し、そのフィルムについてカップ法（JIS Z 0208 条件B）によって測定した透湿度を厚み1mmのフィルムに換算した値である。この透湿度の換算値は、透湿度がフィルム厚みに反比例すると仮定し、カップ法で測定した透湿度にフィルム厚みを乗じることにより算出される。但し、ワックス組成物だけからなるフィルムを作製し、その透湿度を上記の方法で測定することが困難である場合が多いため、その場合には透湿度が既知の生分解性樹脂フィルムと、ワックス組成物との積層フィルムを作製し、ワックス組成物の透湿度を求める。例えば、生分解性樹脂層（A）/ワックス組成物層（B）/生分解性樹脂層（C）からなる3層フィルムを作製し、上記の方法で3層フィルム全体の透湿度を測定し、その透湿度をdとする。別途、生分解性樹脂層（A）および生分解性樹脂層（C）の透湿度を同様に測定し、それぞれの透湿度をaおよびcとする。ワックス組成物層（B）の透湿度をbとすると、下記の関係が成り立つ。ここで、a、b、c、dは、実際の厚みにおける透湿度であり、1mmの厚みに換算した透湿度ではない。

$$1/d = 1/a + 1/b + 1/c$$

この式から、未知数であるワックス組成物層（B）の透湿度bを求めることができる。

【0013】

ワックス組成物がワックスを主成分とすることは前述の通りであるが、前記の透湿度を容易に達成するためには、ワックス組成物はワックスを65～95重量%、特に70～85重量%含有することが好ましい。

【0014】

ワックス組成物の生分解性を確保する観点から、ワックスとしてその生分解度（JIS K 6950又はJIS K 6953）が30%以上であるものを用いることが好ましく、50%以上であるものを用いることが更に好ましく、60%以上のものを用いることが一層好ましい。

【0015】

またワックスは、ワックス組成物や該ワックス組成物から熔融成形した成形体の保存安定性の点から、その融点が40℃以上であることが好ましく、60℃以上であることが一層好ましい。ワックスの融点は、JIS K 2235-5.3に従って測定される。

【0016】

以上の各種特性を有するワックスとして本発明において好ましく用いられるものには植物系ワックス、動物系ワックス、石油系ワックス等がある。例えば、府瀬川健蔵著、「ワックスの性質と応用」、幸書房、1993年、改訂2版第1刷、2頁目、表1.0.1に

記載されたワックスが使用可能である。具体的には植物系ワックスとしては、ライスワックス、カルナバワックス、キャンデリラワックス等が挙げられる。動物系ワックスとしては、蜜ろう、ラノリン、鯨ろう等が挙げられる。石油系ワックスとしては、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス等が挙げられ、これらの中でもマイクロクリスタリンワックスが好ましい。また、合成ワックスであっても、生分解性を有するものであれば本発明において用いることができる。

【0017】

また、ワックス組成物を他の素材に積層する際に良好な接着性を得るために、及びワックス組成物の可撓性を得るために、該ワックス組成物に含まれるワックスは、DSCによる熱量測定において、50℃を境として低温側での吸熱量 ΔH_1 が、全吸熱量 ΔH_2 に対して10%以上であることが好ましく、20%以上であることが更に好ましく、30%以上であることが一層好ましい。このことは、ワックス組成物に、比較的低温で熔融するワックスが含まれていることを意味する。 $\Delta H_1/\Delta H_2$ の値が前記の値以上であることによって、ワックス組成物は、生分解性樹脂や紙材料等への接着性が高くなり、また曲げなどの変形に起因する割れや亀裂の発生などの欠陥が生じにくくなる。ワックス組成物の耐熱性を十分に得るためには、該ワックス組成物に含まれるワックスは、50℃を境として低温側での吸熱量 ΔH_1 が、全吸熱量 ΔH_2 に対して90%以下であることが好ましく、80%以下であることが更に好ましく、70%以下であることが一層好ましい。それにより、耐熱性の低下が抑制される。DSC (Differential Scanning Calorimeter: 示差走査熱量計) による熱量測定は、ワックス組成物を試料として不活性ガス雰囲気下にて下記の方法で行った。

【0018】

測定機: セイコー電子工業(株)の型式DSC220

試料容器: 品番PN/50-020 (アルミ製オープン型試料容器、容量15 μ l) および品番PN/50-021 (アルミ製オープン型試料容器クリップ用カバー)

試料重量: 約10mg

昇温速度、降温速度: 5℃/min

測定温度範囲: 用いるワックスに応じて、最適な範囲を選択する。融解完了温度および融解ピーク温度は、一度融解させた後に5℃/minの速度で結晶化させた後、再度5℃/minの速度で昇温させたときのデータを使用して求める。

具体例を挙げると、[第1昇温過程] 30℃から130℃まで、[降温過程] 130℃(5分間保持) から-30℃まで、[第2昇温過程] 30℃から130℃までと連続して測定を行い、第2昇温過程のデータを使用する。

【0019】

本発明のワックス組成物は、125℃、1.2kgf荷重下でのメルトフローレート(以下MFRともいう)が0.1~1000g/10minであることが好ましく、より好ましくは0.5~100g/10min、さらに好ましくは1~30g/10minである。つまり本発明のワックス組成物は、押出機を用いた熔融成形に適した熔融流動特性を有している。従って本発明のワックス組成物を用いれば、Tダイ法やインフレーション法によるフィルム成形を容易に行うことができる。

【0020】

生分解性のワックスは一般に融点が100℃未満であることから、本発明のワックス組成物を熔融させると粘度が低下して、熔融成形を行いにくい場合がある。そのようなワックス組成物の熔融粘度を上げるためには、全ワックス成分以外に高分子物質を組成物中に配合することが考えられるが、その場合には得られるワックス組成物の防湿性が低下しやすい。そこで本発明者らが鋭意検討したところ、高分子物質としてポリイソプレン(合成)又は天然ゴムを組成物中に配合すると、得られるワックス組成物の防湿性を低下させることなく、熔融粘度を上げられることが判明した。またポリイソプレンや天然ゴムは一般の土壌に生息する菌によって分解されるので、これらの成分を本発明のワックス組成物に配合してもその生分解性が損なわれることはない。つまりポリイソプレンや天然ゴムは生

分解性高分子物質である。またポリイソプレン又は天然ゴムを配合することで、ワックス組成物を成形して得られる成形物に耐熱性や強度、可撓性を付与できるという付加的効果もある。

【0021】

ポリイソプレンと天然ゴムとを比較した場合、天然ゴムではそれに含まれるタンパク質によってアレルギーが発生することがある、架橋したゲルによってワックス組成物の不均一性が生じやすい、分子量の変動によってワックス組成物の粘度などの品質にバラツキが生じやすい、臭いや着色などの問題が起こりやすい、という不都合が生じる場合がある。従って、ワックス組成物の具体的な用途にもよるが、天然ゴムよりもポリイソプレンを用いることがより好ましい。

【0022】

ワックス組成物中へのポリイソプレンや天然ゴムの配合量が多すぎると熔融粘度が高くなりすぎてしまう傾向がある。また防湿性も低下する傾向にある。逆にポリイソプレンや天然ゴムの配合量が少なすぎると、ワックス組成物の熔融粘度を十分に高めにくい。これらを勘案すると、ワックス組成物の防湿性を低下させることなく、熔融成形に適した熔融流動特性を得るためには、ワックス組成物中へのポリイソプレンや天然ゴムの配合量は5～35重量%、特に15～30重量%であることが好ましい。

【0023】

ワックス組成物の熔融流動特性を熔融成形に適したものとするには、ポリイソプレンや天然ゴムなどの生分解性高分子物質の分子量を適切にコントロールすることが有利であることが本発明者らの検討によって判明した。その重量平均分子量を200,000以上、特に400,000以上、とりわけ700,000以上にコントロールすると、ワックス組成物の熔融流動特性を熔融成形に適したものとして行うことができる。重量平均分子量の上限は、熔融粘度を高める点で特に制約はないが、ワックス組成物の製造のしやすさを考慮すると4,000,000以下、特に2,000,000以下が好ましい。重量平均分子量はGPC測定によって求められる。具体的には、ワックス組成物をクロロホルムに溶解させた後、未溶解のワックスを濾過により除去した溶液を測定対象としてGPC測定する。測定結果と分子量既知のポリスチレン標準サンプルの測定で得た校正曲線とからポリイソプレンや天然ゴム重量平均分子量を求める。

【0024】

ポリイソプレンや天然ゴムの分子量をコントロールするには、例えば本発明のワックス組成物の製造過程において、ワックスとポリイソプレン又は天然ゴムとを混練してワックス組成物を製造するときの混練時間、剪断力、温度を調整して、ポリイソプレンや天然ゴムに機械的な剪断力を加え分子鎖を切断したり、混練時に発生する熱によって酸化反応を生じさせて分子鎖を切断する方法がある。一般に、混練時間が長くなるとポリイソプレンや天然ゴムの分子量が低下していき、ワックス組成物のMFRは上昇する傾向にある。また、酸素存在下で加熱した場合には、酸化反応により分子量が著しく低下する場合がある。そこで、熔融粘度を高く維持するためには、(1)混練時に被混練物に過度の剪断力を与えないようにする、あるいは被混物を加熱し過ぎないようにする、(2)加熱時には不活性ガス雰囲気下で行う、(3)適切な酸化防止剤を使用することが好ましい。

【0025】

ポリイソプレンや天然ゴムの分子量をコントロールする別法として、ポリイソプレンや天然ゴムを適度に架橋させる方法がある。この方法は、前述した混練においてポリイソプレンや天然ゴムの分子量が過度に低下した場合にそれを高める方法として特に有用である。架橋剤の種類に特に制限はない。例えば過酸化ラウロイルを、架橋前のポリイソプレンや天然ゴムに対し0.1～2重量%程度加えることで、ポリイソプレンや天然ゴムの分子量を前述した範囲内にすることができる。ポリイソプレンや天然ゴムを架橋させるには、例えば本発明のワックス組成物を押出機を用いて熔融成形するとき、押出機に架橋剤を添加することが簡便である。勿論、予め架橋されたポリイソプレンや天然ゴムとワックスとを混練してワックス組成物を得てもよい。

【0026】

本発明のワックス組成物は、これをペレット形状に加工することで、一般的な押出機に供給して熔融成形を行うことができる。ただし、ワックスの種類や生分解性高分子物質などの種類や組成比によってはペレットがブロッキングしやすくなることから、表面にブロッキング防止用の粉体を付着させた状態でペレットとすることが好ましい。ペレット形状に加工する方法としては、樹脂ペレットを製造するための一般的な方法を用いることができる。ブロッキング防止用の粉体としては、前述した無機フィラーを用いることができる。その量はワックス組成物100重量部に対して0.5～5重量部、特に1～3重量部とすることが好ましい。これによりブロッキング防止効果と熔融流動特性向上効果の両方を得ることが可能となる。

【0027】

本発明のワックス組成物は種々の方法で調製できる。一例としては、ワックスとポリイソプレン又は天然ゴムとを加圧ニーダー等の混練機に供給し高剪断力で混練することで得られる。別の例として、ポリイソプレン又は天然ゴムをn-ヘプタン等の溶剤に溶解させ、更にワックスを溶解させた後、溶剤を揮発等の手段によって除去することで得られる。これらの方法のうち、溶剤の残留がない、溶剤を使用しないので環境負荷が小さい、製造コストが低い点から前者の方法を用いることが好ましい。何れの方法を採用する場合でも、ポリイソプレンや天然ゴムは加熱すると酸化によって著しく分子量が低下するので、加熱する際には、その時間を極力短くする、窒素雰囲気下で行う等の配慮が必要である。特に、溶剤を用いてワックス組成物を調整する場合には、溶剤を揮散させる時に分子量が低下し、熔融粘度の著しい低下が生じやすいので注意が必要である。

【0028】

本発明のワックス組成物は、例えばこれを加熱して熔融させた状態下に生分解性樹脂や紙などで作られた生分解性の容器の表面にコートすることができる。また、本発明のワックス組成物を紙材料の表面に積層し、さらにその上に生分解性樹脂層または紙層を積層して、生分解性積層体を得ることもできる。更に、本発明のワックス組成物をTダイ法やインフレーション法で熔融成形して防湿層を得、この防湿層の少なくとも一面に生分解性樹脂層を積層して、防湿性を有する多層の生分解性フィルムとなすこともできる。生分解性フィルムの好ましい実施形態においては、防湿層の各面に生分解性樹脂層が積層されてなる3層構造となっている。この生分解性フィルムは、防湿層の存在によって防湿性を有している。生分解性フィルムの防湿性の程度は、カップ法(JIS Z 0208 条件B)により測定した透湿度を厚み1mmのフィルムに換算した値が $2\text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{ hr}$ 以下であることが好ましく、 $1\text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{ hr}$ 以下であることがより好ましい。この透湿度の値は、ワックス組成物の透湿度に関して先に述べた算出法と同様にし算出される。

【0029】

生分解性フィルムは、これを生分解性の容器本体の表面に被覆する観点から、熱成形性を有していることが好ましい。熱成形性とは、生分解性フィルムを所定温度に加熱した後、該フィルムの両端を把持し一軸方向に沿って互いに逆方向に引っ張って2倍の長さに引き伸ばしたときに、該生分解性フィルムが破断しないことをいう。生分解性フィルムを熱成形する場合の加熱温度は、使用する生分解性樹脂、防湿層に使用するワックス、熱成形の方法(真空/圧空成形、プレス成形等)により適宜選択する。この加熱温度は、生分解性フィルム全体が適切な厚み分布で成形され、且つ十分な防湿性が得られるよう選択する。フィルムの厚みのムラを抑えることができる加熱温度で熱成形することが、十分な防湿性を得る上で重要である。その条件を満足する加熱温度は、当業者が一般的に行う最適条件化の手法により求めることができる。

【0030】

熱成形性の有無の判断においても、実際の成形と同様に良好な結果を得ることができる加熱温度を選択する。加熱温度の目安としては、例えば、以下の温度範囲で条件を選択することで良好な結果が得られる場合が多い。生分解性樹脂が結晶性樹脂の場合は、DSC

測定により得た融解曲線から求めた熔融ピーク温度 T_m (°C) に対し、($T_m - 40^\circ\text{C}$) ~ ($T_m + 20^\circ\text{C}$) の範囲である。ただし、熔融ピーク温度が複数存在する場合には、融解熱量が最も大きな熔融ピークを選択する。生分解性樹脂が非結晶性樹脂の場合は、そのガラス転移温度 T_g に対して $T_g \sim T_g + 50^\circ\text{C}$ の範囲である。

【0031】

生分解性フィルムは、現実的な期間での分解を考慮すると、例えば、コンポスト等では 2・3 ヶ月の期間で分解できる点から、その生分解度（好氣的究極生分解度：JIS K 6950 又は JIS K 6953）が 30% 以上であることが好ましく、50% 以上であることがより好ましく、60% 以上であることがさらに好ましい。

【0032】

生分解性フィルムは、防湿層を構成するワックス組成物と、生分解性樹脂層を構成する生分解性樹脂とを原料とし、例えばマルチマニホールドの T ダイを用いた溶融共押出成形することで得られる。ワックス組成物は先に述べた通り溶融成形に適した流動特性を有しているので、この共押出成形は首尾良く行うことができる。得られたフィルムは必要に応じて一軸又は二軸延伸される。

【0033】

生分解性フィルムは、フィルム強度及びフィルムの成形性の点からその全厚みが $10 \sim 2000 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $20 \sim 1000 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。生分解性フィルムにおける生分解性樹脂層の厚みは必要に応じて適宜選択することができる。フィルム強度とフィルムの取扱い性の点からは $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。一方、防湿層の厚みは、実用的な防湿性を与えるとともに高温での生分解性フィルムの強度を維持する点から $1 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0034】

生分解性フィルムの用途は広く、先に述べた通り生分解性容器における容器本体表面の被覆に用いられるほか、各種包装材フィルムや板紙（生分解性の紙）と生分解性フィルムとをラミネートしたラミネート紙等の生分解性防湿紙、該生分解性防湿紙からカップや箱等の形態に折曲加工や成形した生分解性容器にも用いることができる。

【0035】

生分解性フィルムにおける生分解性樹脂層は、生分解性を有する脂肪族ポリエステル系樹脂、脂肪族ポリエステルと芳香族ポリエステルとの共重合系樹脂、又は脂肪族ポリカーボネート系樹脂から構成されていることが好ましい。具体的には、ポリエチレンサクシネート (PES)、ポリブチレンサクシネート (PBS)、ポリ乳酸 (PLA)、ポリグリコール酸 (PGA)、ポリヒドロキシブチレート (PHB)、ポリカプロラクトン (PCL)、ポリカプロラクトンとポリブチレンサクシネートとの混合物若しくは共重合物 (PCL/PBS)、ポリヒドロキシブチレートとポリヒドロキシバリレートとの共重合物 (PHB/PHV)、ポリブチレンサクシネートとポリブチレンアジペートとの混合物若しくは共重合物 (PBS/PBA)、ポリエチレンテレフタレートとポリエチレンサクシネートとの共重合物 (PET/PES)、ポリブチレンテレフタレートとポリブチレンアジペートとの共重合物 (PBT/PBA) 等が挙げられる。これらの樹脂は、単独で又は二以上を組み合わせて用いることができる。

【0036】

生分解性樹脂層は、実用的な期間で分解する点から、生分解度（好氣的究極生分解度：JIS K 6950 又は JIS K 6953）が、30% 以上であることが好ましく、50% 以上であることがより好ましく、60% 以上であることがさらに好ましい。

【0037】

生分解性フィルムを生分解性の容器本体の表面に被覆することで、生分解性容器となすことができる。生分解性フィルムが防湿層と生分解性樹脂層の 2 層構造である場合、該生分解性フィルムは生分解性樹脂層が容器本体と反対側を向くように被覆される。前記容器本体は、生分解性を有するものであればその素材に特に制限はない。容器本体の生分解度

(好氣的究極生分解度: J I S K 6950又はJ I S K6953)は、30%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましく、60%以上であることが更に好ましい。容器本体の素材としては、例えば、天然繊維、生分解性の合成繊維等の繊維、天然高分子、前記生分解性樹脂、及びこれらの混合物等が挙げられる。天然繊維としては、木材パルプ繊維、非木材パルプ繊維、絹、羊毛等が挙げられる。生分解性の合成繊維としては、ポリ乳酸繊維、ビニロン、レーヨン等が挙げられる。天然高分子としては、でん粉、たん白質等が挙げられる。容器本体はその形態に特に制限はない。例えば、カップ、どんぶり、ボトル、皿、鉢、箱、筒等の各種の容器形態が挙げられる。

【0038】

容器本体の部位のうち生分解性フィルムで被覆する部位は、容器の用途、形態等に応じて適宜選択することができる。例えば、容器本体の内面、容器本体の外面等が挙げられる。特にカップ等に用いる場合には、少なくとも容器本体の内表面が生分解性フィルムで被覆されていることが好ましい。

【0039】

容器本体の表面に生分解性フィルムを被覆する場合は、容器本体の表面と生分解性フィルムとの間に接着剤を介して接合することもでき、又は容器本体の表面と生分解性フィルムとを直接接合することもできる。接着剤を用いる場合、該接着剤は、生分解性を有するものであればその組成に特に制限はない。接着剤は生分解性フィルムと同様に生分解度(好氣的究極生分解度: J I S K 6950又はJ I S K6953)が30%以上であるものが好ましく、50%以上であるものがより好ましく、60%以上であるものがさらに好ましい。具体的にはデンプン、ポリビニルアルコール、にかわ、ゼラチン、カゼイン、未加硫の天然ゴム、未加硫のポリイソプレン等が挙げられる。また、接着剤として、加熱熔融により容器本体に接着させるために容器本体側の生分解性樹脂層よりも融点の低い生分解性樹脂や各種天然樹脂等を用いることもできる。溶媒の揮散により接着させる接着剤を用いる場合には、接着成分を含む溶液を生分解性フィルムと容器本体との何れか一方若しくは両方に塗布することもでき、接着成分を生分解性フィルム若しくは容器本体の何れか一方の表面に形成し溶媒を他の一方に塗布することにより接着させることもできる。容器本体の表面と生分解性フィルムとを直接接合する方法としては、例えば、生分解性フィルムを容器本体の内面に配した後、容器本体をその外面側から加熱した状態で真空成形又は圧空成形を行う方法が挙げられる。

【実施例】

【0040】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明の範囲はかかる実施例に制限されるものではない。

【0041】

〔実施例1〕

ワックスとして、日本精蠟(株)製のマイクロクリスタリンワックスである「Hi-M i c-1070」(商品名)を用いた。生分解性高分子物質としてポリイソプレン(日本ゼオン(株)製のIR2200)を用いた。ワックスとポリイソプレンとを7:3の重量比で混合し、10℃の冷却水を循環させた加圧ニーダーを用いて15分間混練してワックス組成物を得た。得られたワックス組成物は気泡を含んでいるため、真空オープン中において100℃、窒素フローのもとで24時間の脱泡を行った。ワックス組成物のDSCによる熱量測定結果を図1に示す。

【0042】

次いで、ポリカプロラクトンとポリエチレンサクシネートとをポリマーブレンドした生分解性樹脂(ダイセル化学工業(株)製PHB05)からなるフィルムの間にワックス組成物の層を挟み、プレス成形機によって成形して3層構造の生分解性フィルムを作製した。得られた生分解性フィルムは全厚400 μ m、ワックス組成物の層の厚みが200 μ m、各生分解性樹脂フィルムの厚みが100 μ mであった。

【0043】

〔実施例 2〕

ワックスとポリイソプレンとを 8 : 2 の重量比で混合した。これら以外は実施例 1 と同様としてワックス組成物を作製し、3 層構造の生分解性フィルムを得た。

【0044】

〔実施例 3〕

実施例 2 のワックス組成物に、架橋剤として過酸化ラウロイルを 1 重量% 添加してラボプラストミルにて混練した後、窒素雰囲気下、100℃ のオープンにて 40 時間加熱し、ポリイソプレンを架橋したワックス組成物を得た。このワックス組成物を用いて 3 層構造の生分解性フィルムを得た。

【0045】

〔比較例 1〕

混練時間を 60 分とする以外は実施例 1 と同様としてワックス組成物を作製し、3 層構造の生分解性フィルムを得た。

【0046】

〔実施例 4〕

実施例 1 で得られたワックス組成物及び生分解性樹脂（ポリカプロラクトンとポリエチレンサクシネートとのポリマーブレンドした生分解性樹脂（ダイセル化学工業（株）製 PHB05））を原料として用い、Tダイ法による溶融共押出によって防湿層とその各面に積層された生分解性樹脂層との 3 層構造の生分解性フィルムを得た。用いた Tダイは、3 種 3 層のマルチマニホールタイプである。ここでは、実施例 1 の脱泡後のワックス組成物を粉碎機にて冷凍粉碎して粒径 3 mm 程度のペレットを得、得られたペレット 100 重量部に対し、プロッキング防止剤として無水シリカ粒子（日本アエロジル（株）製 R927、平均粒径 12 μm ）を 1 重量部付着させた。得られた生分解性フィルムにおける防湿層はワックス組成物から構成されており、各生分解性樹脂層は生分解性樹脂から構成されていた。得られた生分解性フィルムは全厚 400 μm 、防湿層の厚みが 200 μm 、各生分解性樹脂層の厚みが 100 μm であった。

【0047】

〔実施例 5〕

実施例 1 で得られたワックス組成物に代えて実施例 2 で得られたワックス組成物を使用する以外は実施例 4 と同様として 3 層構造の生分解性フィルムを得た。

【0048】

〔比較例 2〕

実施例 1 で得られたワックス組成物に代えて Hi-Mic-1070 と脱タンパク処理した天然ゴム（住友ゴム工業（株）製）を重量比 9 : 1 で n-ヘプタンに溶解させて十分に混合した後、120℃、72 時間の加熱により n-ヘプタンを揮散させて得られたワックス組成物を使用する以外は実施例 4 と同様として 3 層構造の生分解性フィルムの成形を試みた。しかし、ワックス組成物がダイの中央部に、生分解性樹脂がダイの両端部に偏って吐出されてしまい、3 層フィルムを成形することができなかった。ここで用いたワックス組成物の MFR は 2000 g/10 min であった。

【0049】

〔実施例 6〕

実施例 1 で得られたワックス組成物及び生分解性樹脂フィルム（ポリカプロラクトンとポリエチレンサクシネートとのポリマーブレンドした生分解性樹脂（ダイセル化学工業（株）製 PHB05））を用い、プレス成形機によって防湿層と生分解性樹脂層との 2 層構造の生分解性フィルムを得た。得られた生分解性フィルムにおける防湿層はワックス組成物から構成されており、各生分解性樹脂層は生分解性樹脂から構成されていた。得られた生分解性フィルムは全厚 200 μm 、防湿層の厚みが 100 μm 、生分解性樹脂層の厚みが 100 μm であった。このフィルムをプレス成形機によって紙（坪量 370 g/m² のコートボール）とラミネートし、紙/防湿層/生分解性樹脂層からなる積層体を得た。得られた積層体は、ワックス組成物の紙への浸透が少なく、均一な厚みの防湿層を有してい

た。

【0050】

〔実施例7〕

実施例4で得られた生分解性フィルムを真空成形によってパルプモールド製容器本体の内面に接合して被覆し、カップ形状の生分解性容器を得た。容器本体の寸法形状は上端開口部内径90mm、底部内径60mm、高さ100mm、内表面積約300cm²であった。

【0051】

〔性能評価〕

実施例1～3及び比較例1のワックス組成物について前述の方法で透湿度及びMFRを測定した。またポリイソプレンの重量平均分子量を測定した。結果を表1に示す。また実施例1～3及び比較例1の生分解性フィルムについて、以下の方法で接着性と可撓性を評価した。結果を表1に示す。更に実施例4及び5並びに比較例2の生分解性フィルムについて、前述の方法で透湿度を測定し、また成形性を評価した。結果を表2に示す。ここで、ワックス組成物の透湿度については、3層フィルムの透湿度の測定値と、生分解性樹脂フィルム層(PHB05、100μm)の透湿度の測定値132g/m²・24hrから求めた。また、紙/防湿層/生分解性樹脂層からなる積層体(実施例6)の透湿度は、厚み換算しない値が10g/m²・24hrであり、生分解性容器(実施例7)については、以下の方法で平均透湿度を算出したところ0.8g・mm/m²・24hrであった。

【0052】

〔生分解性フィルムの接着性の評価〕

3層フィルムを20mm幅の短冊状に切り、その端部を手で折り曲げた際に、ワックス組成物層と生分解性樹脂層との界面が剥離しなかった場合を○、界面が剥離した場合を×とした。

【0053】

〔生分解性フィルムのワックス組成物層の可撓性の評価〕

3層フィルムを20mm幅の短冊状に切り、それを90°の角度に折り曲げた際に、ワックス組成物層に割れが生じなかった場合を○、割れが生じた場合を×とする。

【0054】

〔生分解性容器の平均透湿度の測定〕

生分解性容器に塩化カルシウム50gを入れた後、開口部にガラス板を載せ、開口部とガラス板との隙間をろうで固めて密閉した。温度40℃、90RH%の恒温恒湿槽に容器を一週間放置し、放置前後の総重量(容器、塩化カルシウム、ろう、ガラス板)の差を求めた。そして、真空成形時のフィルムの延伸率を400%(面積)、カップ内面積を0.03m²と仮定し、次式に従って平均透湿度を求めた。

【0055】

〔数1〕

$$\text{平均透湿度} = \frac{\text{放置前後の重量差 (g)}}{\text{放置日数 (日)} \times \text{カップ内面積 (m}^2\text{)}} \times \frac{\text{成形前フィルム厚み (mm)}}{\text{フィルムの延伸率 (\%)}}$$

【0056】

【表 1】

	ワックス組成物						生分解性フィルム	
	透湿度 g・mm/m ² ・24hr	MFR g/10min	ワックス wt%	ポリブタジエン wt%	ポリブタジエンの 重量平均分子量	$\Delta H1 / \Delta H2$ %	接着性	可撓性
実施例 1	1.5	40	70	30	490,000	49	○	○
実施例 2	1.2	790	80	20	520,000	49	○	○
実施例 3	1.2	14	80	20	560,000	49	○	○
比較例 1	1.2	2000以上	70	30	190,000	—	—	—

【0057】

【表 2】

	生分解性フィルム	
	成形性	透湿度 g・mm/m ² ・24hr
実施例 4	○	3
実施例 5	○	2.4
比較例 2	×	測定不可

【0058】

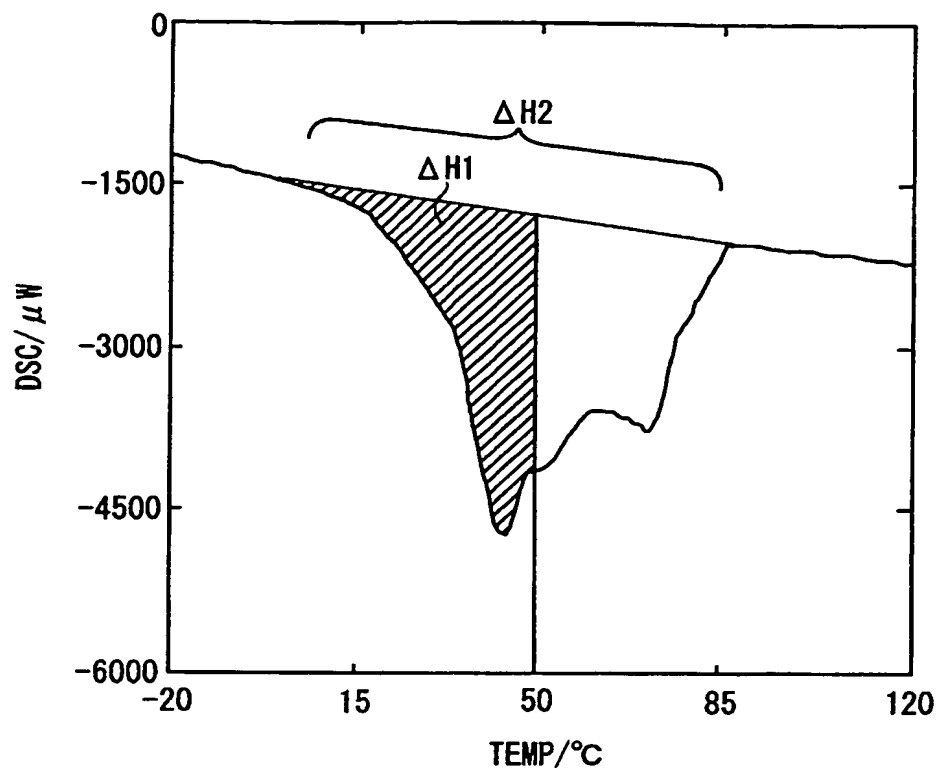
表 1 から明らかなように、実験例 1 及び 3 のワックス組成物は透湿度が低く、また MFR が低く溶融粘度が高いものであることが判る。実施例 2 のワックス組成物は防湿性は高いが、MFR が高く溶融粘度が低いことが判る。表 2 から明らかなように、MFR の高いワックス組成物を用いることで、共押出成形によって均一で透湿度が低い多層フィルムを作製することが可能であることが判る。また表 1 から明らかなように、実施例のワックス組成物を用いることで、生分解性フィルムの接着性及び可撓性が良好となることが判る。表には示していないが、実施例の生分解性フィルムは、40℃の環境下でも防湿性等の性能上の問題がなく、ワックス組成物が十分な耐熱性を有していることが判った。また、透湿度が低い紙を基材とした積層体や生分解性容器が得られることも判る。なお表には示していないが、各実験例のワックス組成物、生分解性フィルム及び生分解性容器は何れも生分解性を有していることを確認した。また、共押出成形によって 3 層フィルムを成形した際、ペレットにブロッキング防止剤を使用して成形を行うことで、ブロッキング防止剤を使用しない場合と比較して、成形機のペレット供給部分において、ワックス組成物の付着やペレット同士のブロッキング防止に対して効果があることを確認した。

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図 1】実施例 1 で用いたワックスの DSC による熱量測定結果を示す図である。

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 防湿性に優れ、溶融成形が容易で、また接着性が良好な生分解性の組成物を提供すること。

【解決手段】 本発明の生分解性ワックス組成物は、ワックスを主体とし、40℃、90%RHにおける透湿度が $3\text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{ hr}$ 以下で、125℃、1.2kgf荷重下でのメルトフローレートが $0.1\sim 1000\text{ g}/10\text{ min}$ である。ワックスの含有量が65～95重量%であり、更に生分解性高分子物質としてポリイソプレン又は天然ゴムを5～35重量%含有する。

【選択図】 なし

特願 2003-351263

出願人履歴情報

識別番号

[000000918]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

氏 名

花王株式会社